

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-371101
 (43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

C08C 19/28
C08C 19/22

(21)Application number : 2001-124850
 (22)Date of filing : 23.04.2001

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD
 (72)Inventor : KOBAYASHI EIICHIRO
 KATAOKA YOSHIHARU

(30)Priority

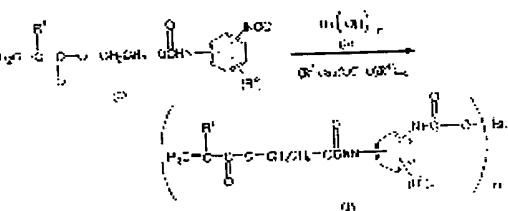
Priority number : 2001115996 Priority date : 13.04.2001 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING LIQUID POLYBUTADIENE (METH) ACRYLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for simply and efficiently producing a liquid polybutadiene (meth)acrylate having no haze, suitable as an adhesive for an optical instrument, a precision instrument.

SOLUTION: This method for producing the liquid polybutadiene (meth) acrylate represented by formula (1) (R₁ is a hydrogen atom, a methyl group or the like; R₂ is a 1-6C alkyl group or the like; R is a saturated 1-10C alkylene group which may contain a substituent group; Bu is a polymer chain obtained by polymerizing butadiene; m is 1 or 2; n is an integer of 0 or 1-3) where a compound represented by formula (2) is reacted with a compound containing a hydroxy group at the molecular end represented by formula (3) in the presence of a catalyst of a tin compound represented by formula (4) (R₃)_xSn[OC(=O) R₄]_{4-x} (R₃ is a 1-6C alkyl group or the like; R₄ is a 1-23C alkyl group; x is 1, 2 or 3).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

RIGHT AVAILABLE (

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-371101
(P2002-371101A)

(43)公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I
C 0 8 C 19/28
19/22

テーマコード(参考)
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-124850(P2001-124850)
(22)出願日 平成13年4月23日(2001.4.23)
(31)優先権主張番号 特願2001-115996(P2001-115996)
(32)優先日 平成13年4月13日(2001.4.13)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000004307
日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 小林 英一郎
千葉県市原市五井南海岸12-8 日本曹達
株式会社千葉工場内

(72) 発明者 片岡 義敏
千葉県市原市五井南海岸12-8 日本曹達
株式会社千葉工場内

(74) 代理人 100108419
弁理士 大石 治仁

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートの製造方法

(57) **【要約】**

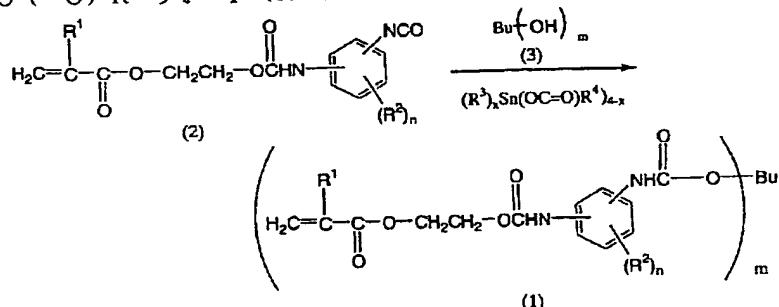
【課題】白濁がなく、光学器械や精密機械等の接着剤等に好適な液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートを、簡便かつ効率のよく製造する方法を提供する。

【解決手段】式(2)で表される化合物と式(3)表される分子末端に水酸基を有する化合物とを、式(4)：

$$(R^3)_x \cdot Sn[OC(=O)R^4]_{4-x} \quad (R^3 \text{ は } C^*)$$

* 1～C 6 アルキル基等を表し、R⁴ はC 1～C 2 3 アルキル基を表し、xは1、2又は3を表す。)で表されるスズ化合物触媒の存在下に反応させることを特徴とする式(1)で表される液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートの製造方法。

【化1】



(式中、R¹ は水素原子又はメチル基等を、R² はC1～C6アルキル基等を、Rは置換基を有していてよい、飽和のC1～C10アルキレン基等を、Buは、ブタジ

エンを重合させて得られる高分子鎖等を、 m は1又は2を、 n は0又は1~3の整数をそれぞれ表す。)

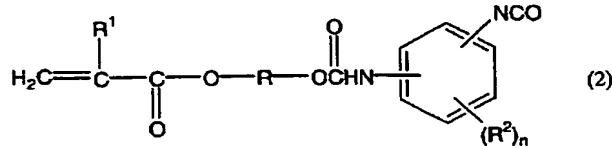
1

(2)

2

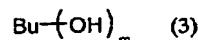
【特許請求の範囲】

【請求項1】式(2)



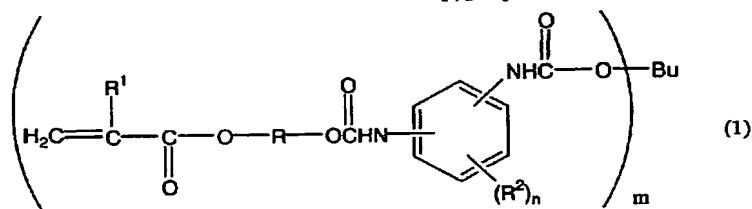
(式中、R¹は水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、R²は、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基又はC1～C6アルコキシ基を表し、Rは、置換基を有していてもよい飽和若しくは不飽和のC1～C10アルキレン基又は置換基を有していてもよいエーテル結合を有するC2～C10アルキレン基を表す。また、nは0又は1～3の整数を表す。)で表される化合物と、式(3)

【化2】



10 ※ (式中、Buは、ブタジエンを重合させて得られる高分子鎖又は該高分子鎖を水素化して得られる高分子鎖を表し、mは1又は2を表す。)で表される分子末端に水酸基を有する化合物と、式(4)：(R³)_xSn[OC(=O)R⁴]_{2-x}。(式中、R³は、C1～C6アルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を表し、R⁴はC1～C23アルキル基を表し、xは1、2又は3を表す。)で表されるスズ化合物触媒の存在下に反応させることを特徴とする式(1)

【化3】



(式中、R¹、R²、R、Bu、n及びmは前記と同じ意味を表す。)で表される液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項2】前記式(3)で表される化合物は、ブタジエンを1、2-結合で重合させて得られる高分子鎖、又は該高分子鎖が水素化された高分子鎖を有する液状ポリブタジエンである請求項1記載の液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項3】前記式(4)で表されるスズ化合物は、(R³)_xSn[OC(=O)R⁴]_{2-x}。(R³及びR⁴は前記と同じ意味を表す。)で表される化合物である請求項1又は2に記載の液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項4】前記式(4)で表されるスズ化合物は、(n-C₄H₉)₂Sn[OC(=O)C₁₁H₂₃]₂である請求項1～3のいずれかに記載の液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、白濁がなく、高品質な塗料や接着剤等として有用な液状(メタ)アクリレート化合物の製造方法に関する。なお、本発明において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及び/又はメタクリレートの意で用いる。

【0002】

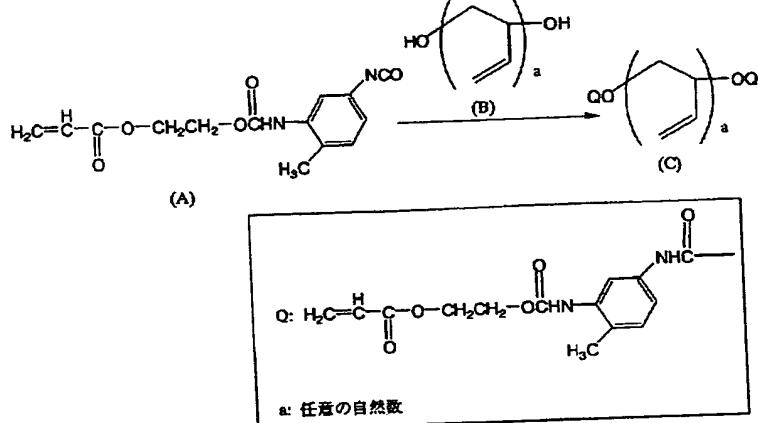
30 【従来の技術】従来から、電着塗装材料、塗料、注型樹脂、成型樹脂、接着剤等として有用な高分子主鎖の末端部に水酸基やカルボキシル基等の官能基が結合した高分子オリゴマーが知られている。例えば、液状ポリブタジエンは、硬化させることによって、耐水・耐湿性、耐薬品性、電気特性(高絶縁耐力、低誘電率、耐アーク性)、透明性に優れ、高い韌性のある物性を示す樹脂となる。

【0003】分子オリゴマーの硬化方法としては、例えば、有機過酸化物を触媒として用いるラジカル重合法、紫外線・電子線を用いる硬化方法等がある。ラジカル重合法によれば架橋密度の高い硬化樹脂が得られるが、硬化を精密に制御することが困難である。一方、紫外線・電子線を用いる硬化方法では硬化の精密な制御は容易であるものの、十分な架橋密度を有する硬化樹脂を得ることが困難である場合が多い。

【0004】そこで、紫外線又は電子線による硬化性を高めるために水酸基等の官能基を有する高分子の該官能基をアクリロイル基やメタクリロイル基等の重合性官能基で修飾した高分子オリゴマー(以下、「高分子(メタ)アクリレート」という。)が提案されている。この高分子(メタ)アクリレートは、紫外線又は電子線の硬化物性が高められており、硬化反応をより精密に制御することができ、例えば、精密機械や光学器械等の接着剤等として用いることができる。

【0005】前記高分子(メタ)アクリレートの製造方法の代表例として、イソシアナート基を有する化合物(A)に、分子末端に水酸基を有する1,2-液状ポリブタジエン(B)を反応させて得られる液状ポリブタジエンアクリレート(C)(以下、「化合物(C)ともいいう。」が知られている(下記反応式参照。)。この方法*

*によれば、化合物(A)と化合物(B)とを、無溶媒又は不活性溶媒中で所定温度に加熱することにより、簡便かつ高収率で目的物(C)を得ることができる。



【0007】このようにして得られた化合物(C)は、物品表面に化合物(C)又は化合物(C)を含む組成物の塗膜を形成し、硬化部位に紫外線又は電子線を照射することにより硬化させることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記反応により液状ポリブタジエンアクリレート(C)を実際に製造する場合、製造ロットによっては反応生成物が白濁し、そのものを紫外線又は電子線で硬化した硬化物も白濁してしまう場合や、光透過率が低いために紫外線が内部まで到達しないために硬化が不十分となる場合があった。前記液状ポリウレタンアクリレート等の高分子(メタ)アクリレートは主に接着剤や塗料等として用いられるが、例えば、光学器械の接着剤のように透明性が要求される場合や、精密機械の接着剤のように硬化を精*

※密に制御しなければならない場合において、変性オリゴマーが白濁していると使用することができず、問題となる。

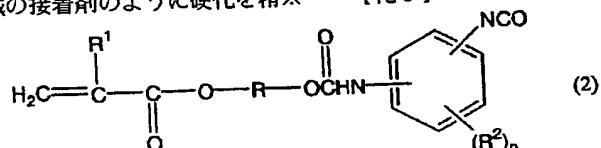
【0009】本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであって、白濁がなく、光学器械や精密機械等の接着剤等に好適に使用できる、分子末端に水酸基を有する高分子の該水酸基をアクリロイル基やメタクリロイル基等の重合性官能基で修飾した液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートを、簡便かつ効率のよく製造する方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには本発明は、式(2)

【0011】

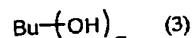
【化5】



【0012】(式中、R¹は水素原子又はC1~C6アルキル基を表し、R²は、ハロゲン原子、C1~C6アルキル基又はC1~C6アルコキシ基を表し、Rは、置換基を有していてもよい飽和若しくは不飽和のC1~C10アルキレン基又は置換基を有していてもよいエーテル結合を有するC2~C10アルキレン基を表す。また、nは0又は1~3の整数を表す。)で表される化合物と、式(3)

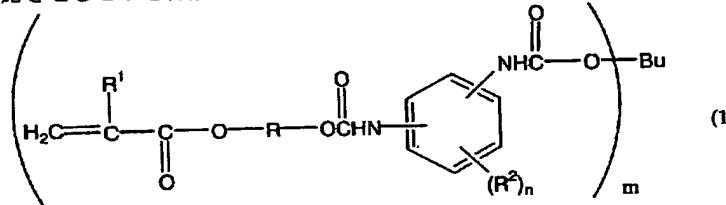
【0013】

【化6】



【0014】(式中、Buは、ブタジエンを重合させて得られる高分子鎖又は該高分子鎖を水素化して得られる高分子鎖を表し、mは1又は2を表す。)で表される分子末端に水酸基を有する化合物と、式(4)：
(R³)_xSn[OC(=O)R⁴]_{4-x} (式中、R³は、C1~C6アルキル基又は置換基を有していても

よいフェニル基を表し、R⁴はC1～C23アルキル基を表し、xは1、2又は3を表す。)で表されるスズ化合物触媒の存在下に反応させることを特徴とする式 *



〔0016〕(式中、R¹、R²、R、Bu、n及びmは前記と同じ意味を表す。)で表される液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートの製造方法を提供する。

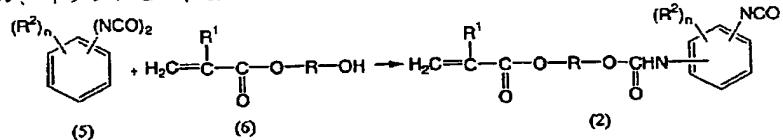
〔0017〕本発明の製造方法においては、前記式(3)で表される化合物は、ブタジエンを1,2-結合で重合させて得られる高分子鎖、又は該高分子鎖が水素化された高分子鎖を有する液状ポリブタジエンであるのが好ましい。

〔0018〕また、前記式(4)で表されるスズ化合物は、 $(R^3)_2Sn[OC(=O)R^4]_2$ で表される化合物であるのが好ましく、 $(n-C_4H_9)_2Sn[OC(=O)C_{11}H_{23}]_2$ であるのがより好ましい。

[0019]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、前記式(2)で表される化合物と前記式(3)で表される分子内に水酸基を有する高分子(オリゴマー)とを、前記式(4)で表されるスズ化合物触媒の存在下に反応させることを特徴とする。

〔0020〕前記式(2)中、R¹は、水素原子、又はメチル、エチル基等のC1～C6アルキル基を表す。R²は、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、s※



〔0024〕(式中、 R^1 、 R^2 、 R 及び n は前記と同じ意味を表す。)

すなわち、式(5)で表される芳香族ジイソシアネートに、式(6)で表されるエステル部の末端に水酸基を有する(メタ)アクリレートを反応させることによって製造することができる。

〔0025〕本発明に用いることができる式(5)で表される芳香族ジイソシアネート化合物としては、式(5)で表されるものであれば特に制限はないが、1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、3-クロロ-1,2-ベンゼンジイソシアネート、

* (1)
[0015]
[化7]

※ e c -ブチル、t -ブチル基等のC 1～C 6アルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ基等のC 1～C 6アルコキシ基を表す。

【0021】Rは、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン基等の置換基を有していてもよい飽和のC1～C10アルキレン基；ビニレン、プロペニレン、ブテニレン基等の置換基を有していてもよい不飽和のC2～C10アルキレン基；メチレンオキシメチレン、メチレンオキシエチレン、エチレンオキシメチレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシトリメチレン、エチレンオキシトリメチレン基等のエーテル結合を有するC2～C10アルキレン基；等を表す。また、上記飽和又は不飽和のC1～C10アルキレン基の置換基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル基等のC1～C6アルキル基等が挙げられる。また、nは0又は1～3の整数を表す。nが2以上のとき、R²は同一でも相異なっていてもよい。

〔0022〕式(2)で表される化合物は、例えば、下記に示す反応式に従って製造することができる。

[0023]

【卦 8】

4-クロロ-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、5-
40 クロロ-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、2-クロ
ロ-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、4-クロロ-
1, 3-ベンゼンジイソシアネート、5-クロロ-1,
3-ベンゼンジイソシアネート、2-クロロ-1, 4-
ベンゼンジイソシアネート、3-クロロ-1, 4-ベン
ゼンジイソシアネート、3-メチル-1, 2-ベンゼン
ジイソシアネート、4-メチル-1, 2-ベンゼンジイ
ソシアネート、5-メチル-1, 2-ベンゼンジイソシ
アネート、2-メチル-1, 3-ベンゼンジイソシアネ
ート、4-メチル-1, 3-ベンゼンジイソシアネー
ト、5-メチル-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、

2-メチル-1, 4-ベンゼンジイソシアネート、3-メチル-1, 4-ベンゼンジイソシアネート、
【0026】3-メトキシ-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、4-メトキシ-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、5-メトキシ-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、2-メトキシ-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、5-メトキシ-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、2-メトキシ-1, 4-ベンゼンジイソシアネート、3-メトキシ-1, 4-ベンゼンジイソシアネート、3, 4-ジメチル-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、4, 5-ジメチル-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゼンジイソシアネート、3-クロロ-4-メチル-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、3-メチル-4-クロロ-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、3-メチル-5-クロロ-1, 2-ベンゼンジイソシアネート、2-クロロ-4-メチル-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、4-クロロ-5-メトキシ-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、5-クロロ-2-フルオロ-1, 3-ベンゼンジイソシアネート、2-クロロ-3-プロモ-1, 4-ベンゼンジイソシアネート、3-クロロ-5-イソプロボキシ-1, 4-ベンゼンジイソシアネート等が挙げられる。

【0027】また、本発明においては、前記式(2)で表される化合物のほかに、1, 3, 5-ベンゼントリイソシアネート、4-メチル-1, 3, 5-ベンゼントリイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネート、3-メチル-1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物を用いることもできる。この場合においては、3つのイソシアネート基の内の1又は2個のイソシアネート基に前記式(5)で表される化合物が反応した生成物が得られ、この生成物も本発明に使用することができる。

【0028】前記式(5)で表される化合物は、アクリル酸又はメタクリル酸等の末端に重合性二重結合を有する不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルである。その具体例としては、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-n-プロビル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-n-プロビル(メタ)アクリエート、2-ヒドロキシイソプロビル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ-n-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-n-ブチルアクリレート、3-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシ-n-ベンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-n-ベンチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-n-ベンチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ-n-ベンチル(メタ)アクリレート等の、アクリル酸又はメタクリル酸の置換基を有していてもよい飽和のC1~C10ア

ルキルエステル；

【0029】ヒドロキシメトキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメトキシエチル(メタ)アクリレート、3-(ヒドロキシメトキシ)プロビル(メタ)アクリレート、4-(ヒドロキシメトキシ)ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエトキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、3-(2-ヒドロキシエトキシ)プロビル(メタ)アクリレート、4-(2-ヒドロキシエトキシ)ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルコキシアルキルエステルエーテル結合を有するC2~C10アルキレン基；等が挙げられる。

【0030】これらの中でも、2-ヒドロキシエチルエステル又は3-ヒドロキシ-n-プロビルエステルの使用が好ましく、アクリル酸又はメタクリル酸の2-ヒドロキシエチルエステル又は3-ヒドロキシ-n-プロビルエステルの使用がより好ましく、2-ヒドロキシエチルメタクリレート又は、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの使用が特に好ましい。

【0031】式(2)で表される化合物の使用量は、通常、後述する式(3)で表される化合物の水酸基の1当量に対し、1倍当量~3倍当量、好ましくは1倍当量~1.5倍当量の範囲である。

【0032】前記式(3)中、Buは、分子末端に水酸基を有し、ブタジエンを重合させて得られる高分子鎖又は該高分子鎖を水素化した高分子鎖を表す。前記式(3)中の高分子鎖を得る方法としては、例えば、①ブタジエンを溶液中、チーグラー触媒、リチウム触媒やラジカル重合開始剤により重合させる方法、②ブタジエンを溶液中でナトリウム触媒の存在下に重合させる方法、③①又は②で得られる繰り返し単位を有する高分子を水素添加する方法等が挙げられる。①の方法によれば、ブタジエンが1, 4-結合で重合した生成物を得ることができ、②の方法によれば、ブタジエンが1, 2-結合で重合した生成物を得ることができる。

【0033】また、本発明においては、前記式(3)で表される化合物として、ブタジエンに他の重合性単量体を共重合させて得られる高分子鎖を有する高分子も使用することができる。かかる重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ベンテン-1、2-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、3-メチルヘキセン-1、シクロヘキセン等のα-オレフィン類；スチレン、4-メチルスチレン、α-メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロビル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロビル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタ

クリル酸ジメチルアミノエチル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリロアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等の不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオノ酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン系単量体；2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニルビロリドン等の含窒素ビニル系単量体；等のモノビニル系単量体を挙げることができる。

【0034】共重合させる方法としては特に制限はなく、ラジカル重合法、アニオン重合法及びカチオン重合法等の種々の重合法が採用できる。得られる重合体としては特に制限はなく、例えば、重合性単量体の1種からなるホモポリマー、重合性単量体の2種以上の組合せからなる共重合体等が挙げられる。また、得られる重合体が共重体である場合、共重合体としては特に制限なく、例えば、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体等、いかなる形態の共重合体であってもよい。

【0035】前記式(3)で表される液状ポリブタジエンは、少なくとも一方の分子末端に水酸基が結合している高分子オリゴマーであるが、分子両末端に水酸基が結合しているのが好ましい。分子末端に水酸基を導入する方法としては、例えば、ブタジエンを重合させて得られる反応液にエポキシ化合物を添加する方法が挙げられる。ここで用いることのできるエポキシ化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0036】これらの中でも、本発明においては、ブタジエンをナトリウム触媒で重合させて得られるブタジエンが1, 2-結合で重合した高分子鎖又は該高分子鎖を水素化した高分子鎖を有し、分子両末端に水素原子を有する化合物が特に好ましい。式(3)で表される化合物の数平均分子量は、通常500～10, 000、好ましくは1, 000～5, 000の範囲である。

【0037】式(4)で表されるスズ化合物は触媒として用いられる。式(4)中、R²は、メチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ベンチル、n-ヘキシル基等のC1～C6アルキル基；又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。フェニル基の置換基としては、例えば、フッ素、塩素等のハロゲン原子；メチル基等のアルキル基；メトキシ基等のアルコキシ基；ニトロ基；等が挙げられる。また、フェニル基は同一若しくは相異なる2個以上の置換基を有していてもよい。

【0038】これらの中でもR³としては、触媒活性、触媒安定性及び入手容易性等の観点から、メチル、エチ

ル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ベンチル、n-ヘキシル基等のC1～C6アルキル基が好ましく、n-ブロビル基、n-ブチル基、n-ベンチル基又はn-ヘキシル基がより好ましく、n-ブチル基が特に好ましい。

【0039】R⁴は、メチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ベンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル(ラウリル基)、n-ドデシル、n-トリデシル(ミリストル基)、n-テトラデシル、n-ペンタデシル(バルミチル基)、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル(ステアリル基)、n-オクタデシル、n-ノナデシル、n-エイコシル基等のC1～C23アルキル基を表す。

【0040】R⁴としては、触媒活性及び入手容易性の観点から、高級脂肪酸(rCO₂Hで表される高級脂肪酸のr部と同様なアルキル基、例えば、ラウリル基、ミリストル基、バルミチル基、ステアリル基等が好ましい。また、R⁴は、オレイル基のようなC2～C20アルケニル基であってもよい。xは1、2又は3を表し、xが2以上のとき、R³及びR⁴はそれ同一でも相異なっていてもよい。

【0041】これらの中でも、本発明においては、前記式(4)で表される化合物としては、(R³)₂Sn[OC(=O)R⁴]₂で表される化合物の使用が好ましく、(n-C₄H₉)₂Sn[OC(=O)C₁₁H₂₃]₂の使用が特に好ましい。

【0042】式(4)で表されるスズ化合物の使用量は、前記式(3)で表される化合物に対して、0.0001重量%～1重量%、好ましくは0.0005重量%～0.5重量%、より好ましくは0.001重量%～0.1重量%の範囲である。式(4)で表される化合物の使用量が0.0001重量%未満では触媒添加の効果に乏しく、添加量が0.5重量%を超えると触媒添加の効果が飽和する一方で、式(1)で表される化合物の硬化物性が低下するおそれがある。

【0043】前記式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物との反応は、無溶媒又は適当な不活性溶媒中、式(4)で表されるスズ化合物触媒の存在下に行なわれる。反応に用いられる溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブロビル等のエステル系溶媒；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、スチレン、プロピレン等の重合性単量体；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドン等のアミド系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル

11

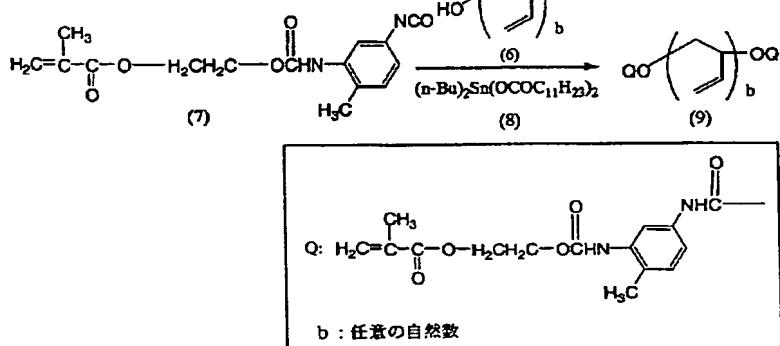
等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルフォスホラストリアミド（HMP T）、ヘキサメチルフォスホロアミド（HMP A）等のリン酸アミド系溶媒等が挙げられる。

【0044】本発明においては、式（2）で表される化合物と式（3）で表される化合物との反応は、無溶媒、又はアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、スチレン、ブロビレン等の重合性单量体中で行なうのが好ましい。

【0045】反応温度は、通常0°C～100°C、好ましくは室温～80°Cの範囲であり、反応は通常数分～数時間で完結する。本発明は、前記式（2）で表される化合物と式（3）で表される化合物とを反応させる際に特定のスズ化合物を反応触媒として所定量用いることを特徴とする。特定のスズ化合物を用いることにより、反応時間を従来の5時間以上から1時間～2時間程度に短縮することができる。

【0046】本発明の製造方法により得られる前記式（1）で表される化合物は白濁のない透明なものである。また、その数平均分子量は500～10,000、好ましくは1,000～5,000の範囲である。

【0047】また、式（1）で表される化合物は通常混合物で得られ、そのゲル・バーミエーション・クロマトグラフィー検出器（GPC検出器）を用るGPC測定で得られるチャートにおいて、所定の二つのピーク（第1吸収帯と第2吸収帯という。）の高さの比（第1吸収帯の高さ h_1 ／第2吸収帯の高さ h_2 として、 h_1 ／ h_2 で表される。）は、所定の値以上となるのが好ましい。ここで第1吸収帯は、反応生成物（液状ポリブタジエン（メタ）アクリレート）に対応するピークであり、第2吸収帯は帰属が明らかでないが、第1吸収帯に隣接位置に観測されるピークであり、通常第1吸収帯から2又は*



【0053】1000mlのガラス製反応容器に、ブタジエンが1,2-結合で重合した液状ポリブタジエン（（6）、商品名：G-2000、日本曹達（株）製、数平均分子量=1,100）150.0g、化合物（7）29.2g、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）0.108g及びジ-n-ブチ

* 3番目のピーク強度を有する。この h_1 ／ h_2 値は式（1）で表される高分子オリゴマーの種類により異なる値であり、経験的に定めることができる。

【0048】例えば、後述する実施例で得られる液状ポリブタジエンメタクリレートの場合、GPCの測定結果を示す図1において、第1吸収帯Aの高さを h_{11} とし、第2吸収帯Bの高さを h_{12} とした場合、 h_{11} ／ h_{12} の値は1.4以上、好ましくは1.6以上の場合に、白濁のない透明性に優れた液状ポリブタジエン（メタ）アクリレートとなる。

【0049】したがって、前記定義した h_1 ／ h_2 の値が所定の値以上である式（1）で表される液状ポリブタジエン（メタ）アクリレートであれば、硬化させても白濁が生じないし、紫外線等で硬化させる場合であっても、白濁がないので内部まで紫外線等が到達するので、硬化を精密に制御することができる。本発明は、かかる h_1 ／ h_2 の値が所定の値以上となる式（1）で表される液状ポリブタジエン（メタ）アクリレートを得る一手段として、前記式（4）で表されるスズ化合物の所定量の存在下に反応を行なうこととしたものである。

【0050】本発明の製造方法により得られる式（1）で表される液状ポリブタジエン（メタ）アクリレートは、光学器械等のように透明性が要求される物品や、精密器械等のように精密で微細な構造を要する物品の接着剤や塗料等に好適に用いることができる。

【0051】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

30 (実施例)

【0052】

【化9】

ルスズジラウレート（8）0.008gを仕込み、全容を63°C～68°Cで1時間30分攪拌することにより、透明な粘稠液体を得た。反応の追跡は、15分毎に反応液を少量抜き取り、このもののIRスペクトルを測定することにより行い、IRスペクトルの3,100～3,500cm⁻¹（水酸基）のピークが消失した時点で、

反応を終了させた。得られた粘稠液体は透明であって、上記(9)で表される化合物を主成分として含有していた。

【0054】このものの少量(40μl)を用いて、GPC測定装置によりGPC測定を行なった。測定して得られたチャートを図1に示す。図1中、横軸はリテンションタイム(分)を表し、縦軸は、ピーク強度(a.u.:相対強度)を表す。図1において、左側から一番ピーク高さの高いピークを第1吸収帯1、その左側のピークを第2吸収帯2としたとき、それぞれのピークの高さ(h₁₁、h₁₂)の比は、1.755であった。

【0055】(比較例)スズ化合物(8)を用いない以外は実施例と同様にして粘稠液体を得た。反応時間は5時間であった。得られた粘稠液体には白濁が見られた、このものの少量(40μl)を用いて、GPC測定装置によりGPC測定を行なった。測定して得られたチャートを図2に示す。図2中、横軸と縦軸の関係は図1と同様である。図2において、左側から一番ピーク高さの高*

*いピークを第1吸収帯3、その左側のピークを第2吸収帯4としたとき、それぞれのピークの高さ(h₂₁、h₂₂)の比は、1.355であった。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、白濁がなく、光学器械や精密機械等の接着剤等に好適に使用できる分子内に水酸基を有する高分子の該水酸基をアクリロイル基やメタクリロイル基等の重合性官能基で修飾した液状ポリブタジエン(メタ)アクリレートを、簡便かつ効率のよく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例で得られた反応生成物のGPCの測定チャート図である。

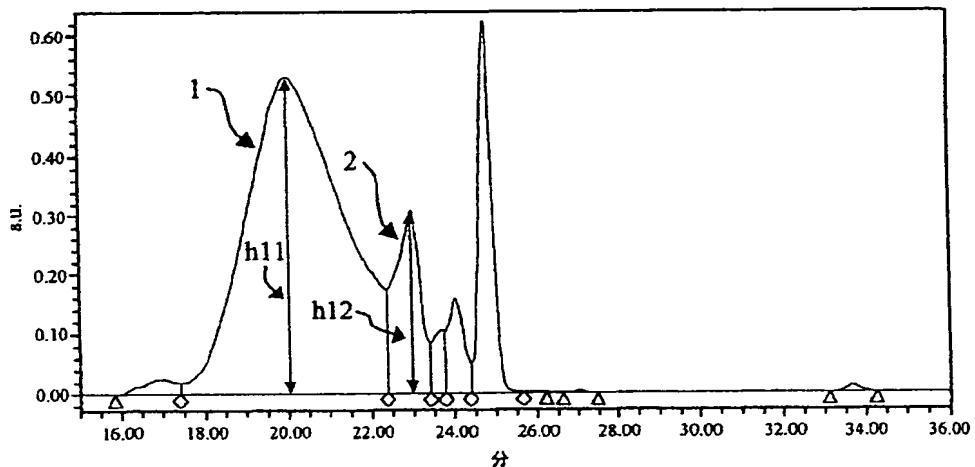
【図2】図2は、比較例で得られた反応生成物のGPCの測定チャート図である。

【符号の説明】

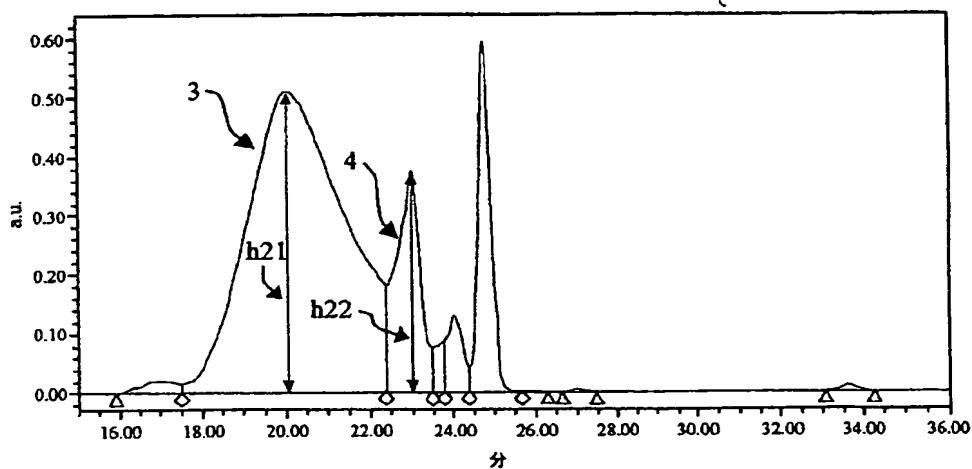
1、3…第1吸収帯

2、4…第2吸収帯

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AS02 BA03 CA15 CA31 DA01
DA02 EA01 FA08 HA57 HA62
HC01 HC33 HC42 HC51 JA01
JA03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.